

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 10 May 2001 (10.05.01)	
International application No. PCT/EP00/08687	Applicant's or agent's file reference C 2065 PCT
International filing date (day/month/year) 06 September 2000 (06.09.00)	Priority date (day/month/year) 15 September 1999 (15.09.99)
Applicant WEUTHEN, Manfred et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

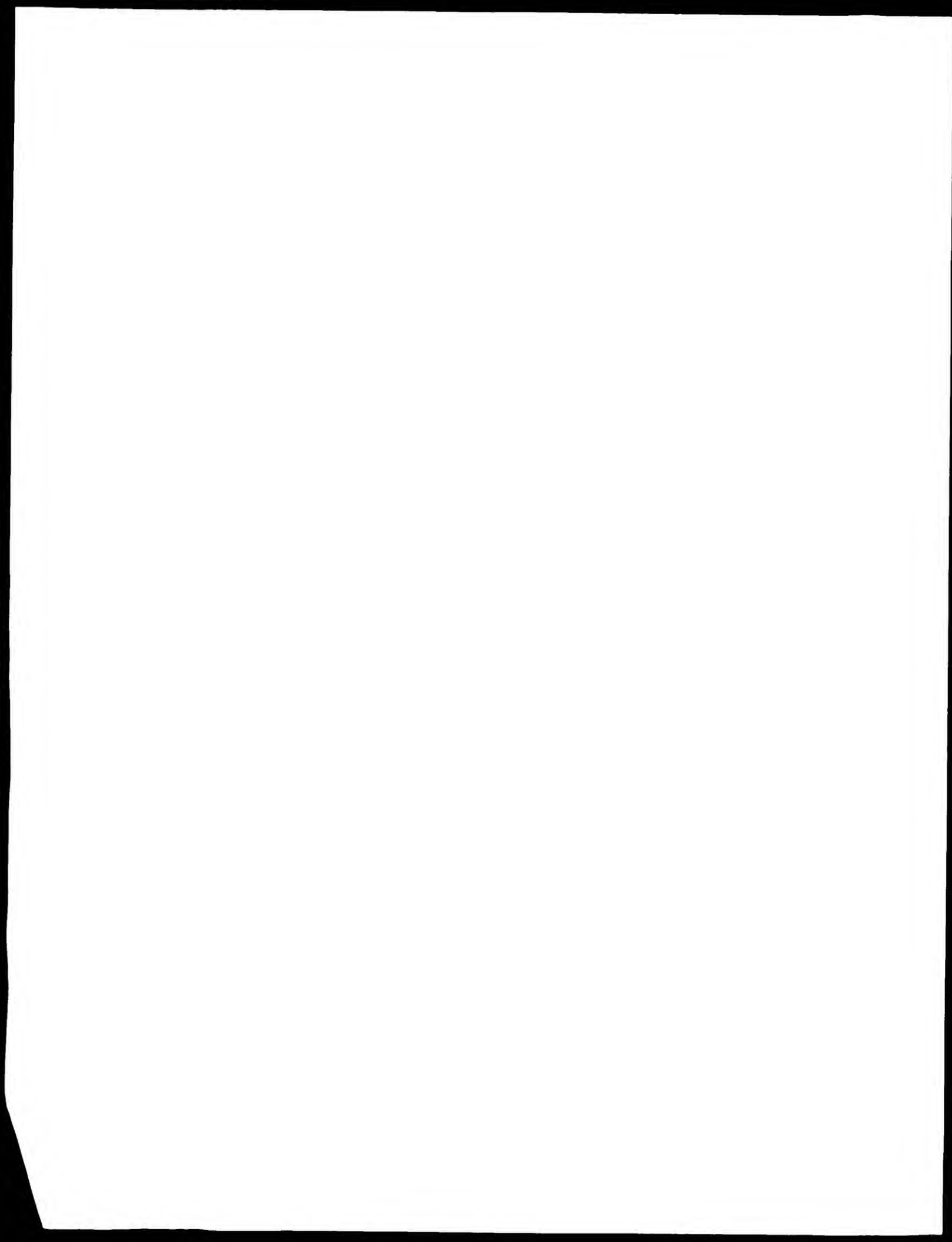
☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

27 March 2001 (27.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Pascal Piriou Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

3

Applicant's or agent's file reference C 2065 PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT IPEA 416)	
International application No. PCT/EP00/08687	International filing date (day month year) 06 September 2000 (06.09.00)	Priority date (day month year) 15 September 1999 (15.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C11D 17/00.		
Applicant COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 2 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

**CORRECTED
VERSION**

Date of submission of the demand 27 March 2001 (27.03.01)	Date of completion of this report 16 July 2002 (16.07.2002)
Name and mailing address of the IPEA EP	Authorized officer
Facsimile No	Telephone No



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No

PCT/EP00 08687

1. Basis of the report

1 This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments)*

☒ the international application as originally filed

☒ the description. pages 1-22 as originally filed.

pages _____ filed with the demand.

pages _____ filed with the letter of _____

pages _____ filed with the letter of _____

☒ the claims. Nos. _____ as originally filed.

Nos. _____ as amended under Article 19.

Nos. _____ filed with the demand.

Nos. 1-10 filed with the letter of 25 September 2001 (25.09.2001)

Nos. _____ filed with the letter of _____

☐ the drawings. sheets fig _____ as originally filed.

sheets fig _____ filed with the demand.

sheets/fig _____ filed with the letter of _____

sheets/fig _____ filed with the letter of _____

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description. pages _____

☐ the claims. Nos. _____

☐ the drawings. sheets/fig _____

3 ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary.



V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement

1	Statement			
	Novelty (N)	Claims	1-10	YES
		Claims		NO
	Inventive step (IS)	Claims	1-10	YES
		Claims		NO
	Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
		Claims		NO

2 Citations and explanations

Novelty (PCT Article 33(2))

1. A detergent tablet, as defined in independent Claim 1, is not explicitly disclosed in any of the international search report citations.
Independent Claim 1 should thus be considered novel.
2. Claims 2-10 are dependent upon Claim 1 and represent special embodiments. They therefore also satisfy the PCT requirements with respect to novelty.

Inventive Step (PCT Article 33(3))

1. The problem addressed by the present application is that of finding alternatives to cationic surfactants that also show, if possible, an improvement with respect to ecological compatibility, solubility, chemical stability and good soft handle.
The problem was solved by the use of non-enzymatic proteins and protein derivatives.
2. Although the non-enzymatic proteins/derivatives mentioned in documents DE-A-19 26 027 (D1), GB-A-2 327 949 (D2) and GB-A-1 536 136 (D3) are used in combination with other components, they are used as dirt-suspending means (D1, D3) or as a binding agent (D2).
3. Therefore, there is no direct indication that would lead one to expect that the non-enzymatic proteins/derivatives claimed in the present application can be used as a substitute material for cationic surfactants with comparable softening characteristics.

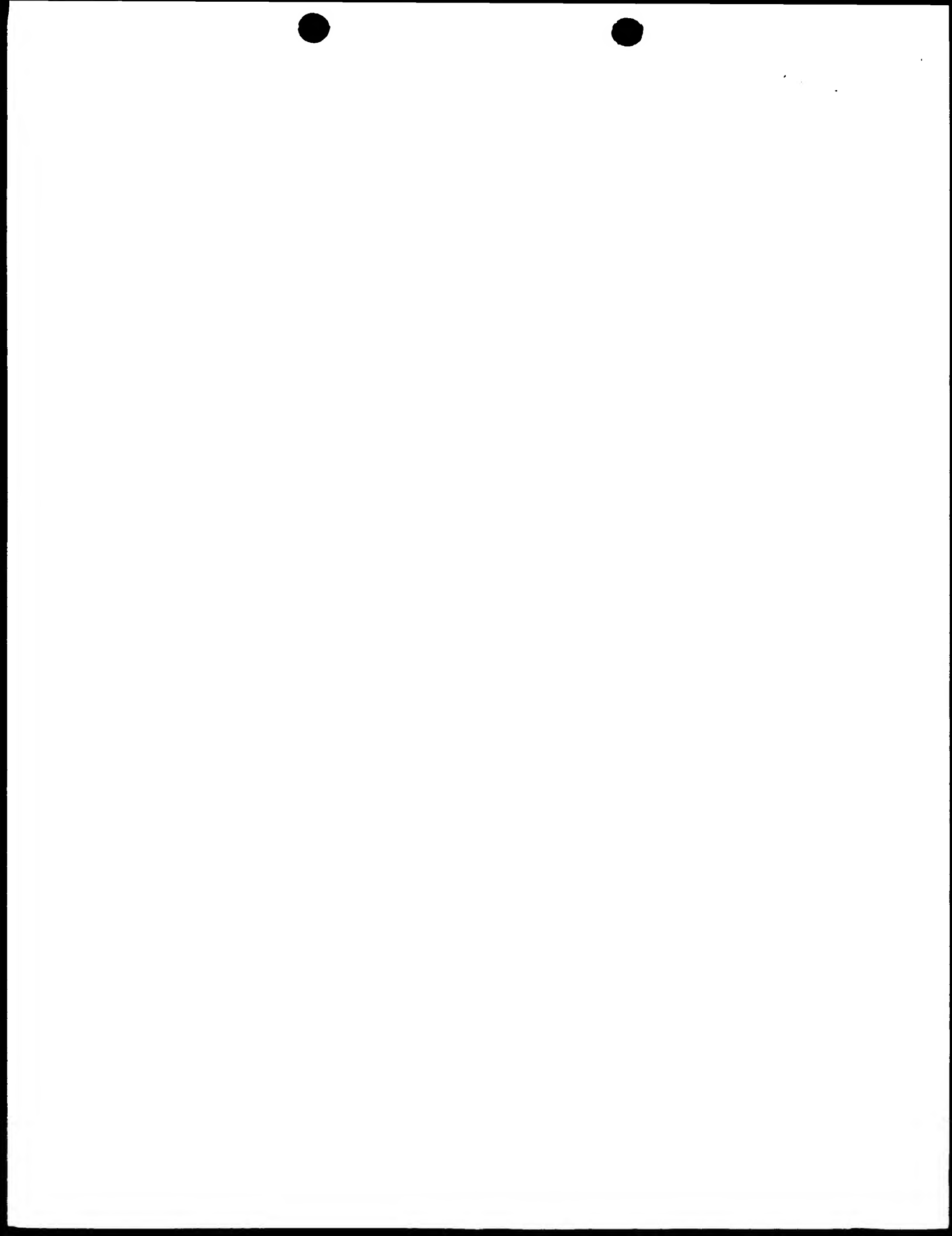


INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

national application No

PCT/EP 00/08687

The subject matter of the present application, as represented in Claims 1-10 and in the description, can therefore not be considered obvious.



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts C 2065 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/08687	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 06/09/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 15/09/1999
Anmelder COGNIS DEUTSCHLAND GMBH et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08687

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1926027	A	04-12-1969	FR 2009947 A GB 1259551 A SE 366061 B US 3594324 A	13-02-1970 05-01-1972 08-04-1974 20-07-1971
GB 2242130	A	25-09-1991	NONE	
GB 2327949	A	10-02-1999	CN 1272875 T DE 29823752 U EP 0960187 A ES 2142782 T WO 9906522 A	08-11-2000 05-01-2000 01-12-1999 01-05-2000 11-02-1999
GB 1536136	A	20-12-1978	AT 374208 B AT 146776 A AU 498778 B BE 839149 A CA 1052220 A CH 616704 A DE 2607656 A DK 89676 A FI 760508 A FR 2303074 A IE 42491 B IT 1070078 B JP 51111811 A JP 55009035 B LU 74473 A NL 7602082 A,B, NO 760680 A,B, SE 436498 B SE 7602858 A ZA 7601191 A	26-03-1984 15-11-1980 22-03-1979 03-09-1976 10-04-1979 15-04-1980 16-09-1976 04-09-1976 04-09-1976 01-10-1976 13-08-1980 25-03-1985 02-10-1976 07-03-1980 10-01-1977 07-09-1976 06-09-1976 17-12-1984 06-09-1976 28-09-1977
FR 2147443	A	09-03-1973	NONE	
US 3366570	A	30-01-1968	BE 617684 A DE 1290282 B FR 1332597 A GB 972239 A NL 278464 A	16-12-1963
GB 1529841	A	25-10-1978	BE 837512 A BE 839670 A CA 1059002 A DE 2600514 A DE 2610701 A FR 2297033 A FR 2304669 A IT 1062431 B JP 51125406 A NL 7600289 A NL 7602760 A PH 13399 A US 4076800 A US 4087518 A	13-07-1976 17-09-1976 24-07-1979 15-07-1976 07-10-1976 06-08-1976 15-10-1976 10-10-1984 01-11-1976 15-07-1976 21-09-1976 28-03-1980 28-02-1978 02-05-1978
DE 1290282	B		BE 617684 A	



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08687

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1290282 B		FR 1332597 A	16-12-1963
		GB 972239 A	
		NL 278464 A	
		US 3366570 A	30-01-1968



IPK 7	C11D17/00	C11D3/382	C11D3/384	C11D3/06	C11D3/00
-------	-----------	-----------	-----------	----------	----------

Seite 1 von 2



C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	✓ FR 2 147 443 A (DYNACHIM SARL) 9. März 1973 (1973-03-09) Seite 3; Ansprüche 1,3,5; Beispiele 7,10,11; Tabellen I-III ---	1-3,5,9, 10
A	✓ US 3 366 570 A (SLOB ARIE WILLEM) 30. Januar 1968 (1968-01-30) Ansprüche 1,3; Beispiele ---	1-3,7-10
A	✓ GB 1 529 841 A (PROCTER & GAMBLE LTD) 25. Oktober 1978 (1978-10-25) Ansprüche 1,6; Beispiele VII-VIII ---	1-4,6-10
A	✓ DE 12 90 282 B (UNILEVER) 15. Mai 1961 (1961-05-15) Spalte 2, Zeile 29 - Zeile 31 Ansprüche 1,4; Beispiele -----	1-4,6-10



10/288340

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 18 JUL 2002

WIPO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts C 2065 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08687	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 06/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 15/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C11D17/00		
Anmelder COGNIS DEUTSCHLAND GMBH et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

CORRECTED
VERSION

Datum der Einreichung des Antrags 27/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 10.10.2001 16.07.02
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Renoith, H Tel. Nr. +49 89 2399 8589 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-22 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-10 eingegangen am 26/09/2001 mit Schreiben vom 25/09/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08687

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen **siehe Beiblatt**



zu Punkt V

Neuheit, Artikel 33(2) PCT

1. Eine Waschmitteltablette, wie im unabhängigen Anspruch 1 definiert, ist in keinem der Dokumente des internationalen Recherchenberichts explizit offenbart.
Der unabhängige Anspruch 1 ist daher als neu zu betrachten.
2. Die Ansprüche 2-10 sind vom Anspruch 1 abhängig und stellen spezielle Ausführungsformen dar. Sie erfüllen damit ebenfalls die Erfordernisse des PCT in bezug auf die Neuheit.

Erfinderische Tätigkeit, Artikel 33(3) PCT

1. Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist es Alternativen zu kationischen Tensiden zu finden, die eine vergleichbare Avivage bewirken und womöglich noch eine Verbesserung im Hinblick auf ökologische Verträglichkeit, Löslichkeit, chemische Beständigkeit und gutem Weichgriff aufweisen.
Die Aufgabe wurde durch den Einsatz von nicht-enzymatischen Proteinen und Proteinderivaten gelöst.
2. Die in den Dokumenten DE-A- 19 26 027 (D1), GB-A-2 327 949 (D2) und GB-A-1 536 136 (D3) genannten nicht-enzymatischen Proteine/Derivate werden zwar auch in Kombination mit anderen Komponenten eingesetzt. Sie werden dort aber als Schmutztragemittel (D1, D3) beziehungsweise als Bindemittel (D2) verwendet.
3. Insofern gibt es keinen direkten Hinweis, der erwarten ließe, daß die in der vorliegenden Anmeldung beanspruchten nicht-enzymatischen Proteine/Derivate als Ersatzstoffe für kationische Tenside mit vergleichbarer Avivage verwendet werden können.
Der Gegenstand der vorliegenden Anmeldung, wie in den Ansprüchen 1-10 und der Beschreibung dargestellt, kann somit als nicht naheliegend betrachtet werden.

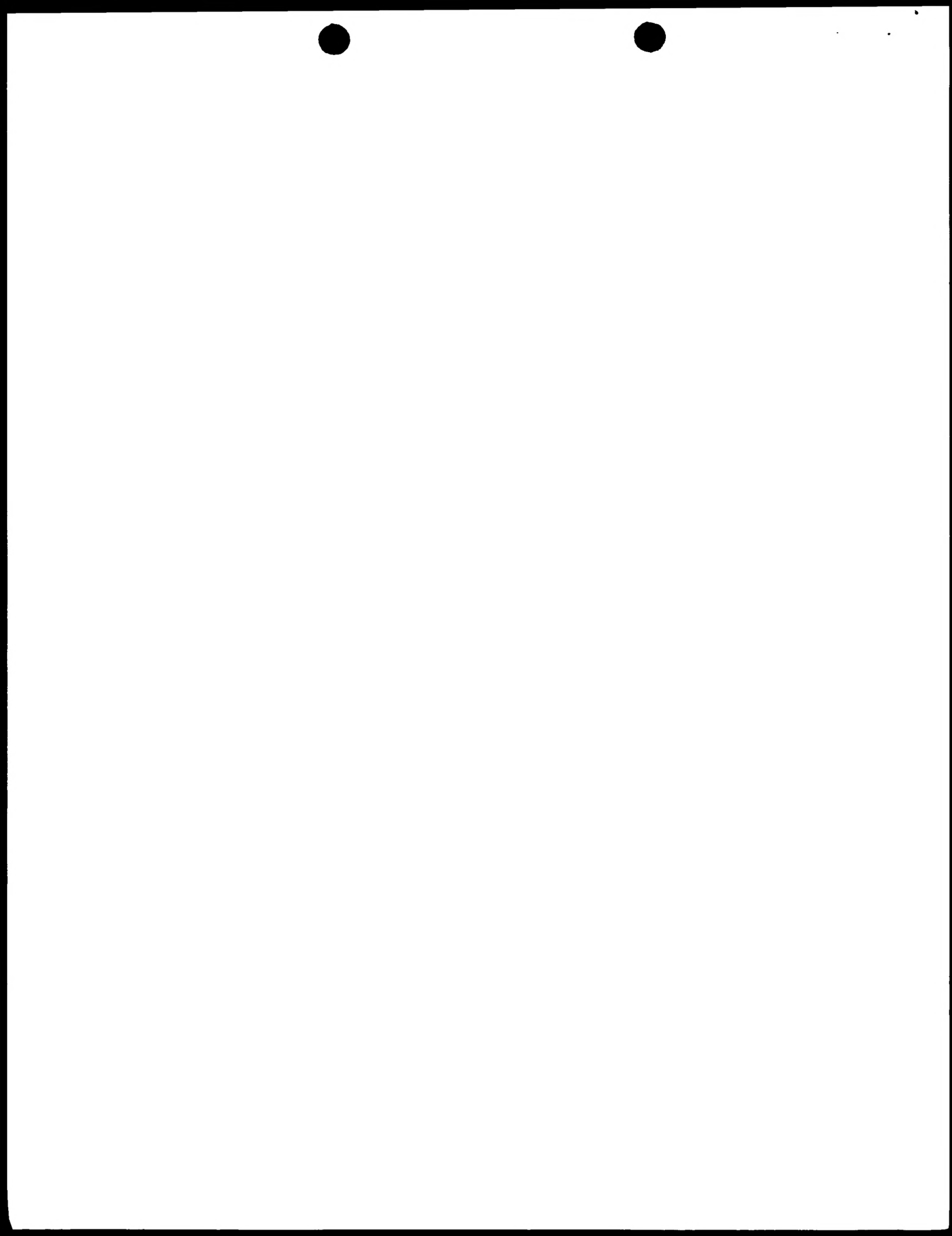


Neue Patentansprüche

1. Waschmitteltabletten, enthaltend
 - (a) anionische, nichtionische und/oder amphotere Tenside,
 - (b) nicht-enzymatische Proteine und/oder deren Derivate,
 - (c) Phosphate und
 - (d) Sprengmittel,**dadurch gekennzeichnet**, daß sie anionische Tenside enthalten, die ausgesucht sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkylbenzolsulfonaten, Alkylsulfaten, Seifen, Alkansulfonaten, Olefinsulfonaten und Methylestersulfonaten
2. Waschmitteltabletten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie nichtionische Tenside enthalten, die ausgesucht sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Fettalkoholpolyglycolethern, alkoxylierten Fettsäureniedrigalkylestern und Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden.
3. Waschmitteltabletten nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Tenside in Mengen von 1 bis 50 Gew.-% - bezogen auf die Waschmittel - enthalten
4. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Proteine enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Keratin, Elastin, Kollagen, Weizenproteinen, Milchproteinen, Eiweißproteinen, Seidenproteinen, Mandelproteinen und Sojaproteinen
5. Waschmitteltabletten nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Proteine in Form ihrer Hydrolysate bzw. Kondensationsprodukte der Hydrolysate mit Fettsäuren enthalten.
6. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Proteine bzw. deren Derivate in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.
7. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Natriumtripolyphosphat enthalten.
8. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Phosphate in Mengen von 10 bis 60 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.



9. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Sprengmittel enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Polysacchariden, Polyvinylpyrrolidon, Kollidon, Alginsäure und deren Alkalisalzen, amorphen oder auch teilweise kristallinen Schichtsilicaten, Polyurethanen und Polyethylenglycolen.
10. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Sprengmittel in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 12 OCT 2001

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts C 2065 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08687	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 06/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 15/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C11D17/00		
Anmelder COGNIS DEUTSCHLAND GMBH et al.		


- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 27/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 10.10.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Renoth, H Tel. Nr. +49 89 2399 8589





I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-22 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-10 eingegangen am 26/09/2001 mit Schreiben vom 25/09/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08687

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt



zu Punkt V

Neuheit, Artikel 33(2) PCT

1. Eine Waschmitteltablette, wie im unabhängigen Anspruch 1 definiert, ist in keinem der Dokumente des internationalen Recherchenbericht explizit offenbart.
Der unabhängigen Anspruch 1 ist daher als neu zu betrachten.
2. Die Ansprüche 2-10 sind vom Anspruch 1 abhängig und stellen spezielle Ausführungsformen dar. Sie erfüllen damit ebenfalls die Erfordernisse des PCT in bezug auf die Neuheit.

Erfinderische Tätigkeit, Artikel 33(3) PCT

1. Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist es alternative zu kationischen Tensiden zu finden, die womöglich noch eine Verbesserung im Hinblick auf ökologische Verträglichkeit, Löslichkeit, chemische Beständigkeit und gutem Weichgriff aufweisen.
Die Aufgabe wurde durch den Einsatz von nicht-enzymatischen Proteine und Proteinderivate gelöst.
2. Die in den Dokumenten DE-A- 19 26 027 (D1), GB-A-2 327 949 (D2) und GB-A-1 536 136 (D3) werden zwar in Kombination mit anderen Komponenten eingesetzt, diese aber als Schmutztragemittel (D1, D3) beziehungsweise als Bindemittel (D2) verwendet.
3. Insofern gibt es keinen direkten Hinweis, der erwarten ließe, daß die in der vorliegenden Anmeldung beanspruchten nicht-enzymatischen Proteine/Derivate als Ersatzstoffe für kationische Tenside mit vergleichbarer Avivage verwendet werden können.
Der Gegenstand des der vorliegenden Anmeldung, wie in den Ansprüchen 1-10 und der Beschreibung dargestellt, kann somit als nicht naheliegend betrachtet werden.



Neue Patentansprüche

1. Waschmitteltabletten, enthaltend
 - (a) anionische, nichtionische und/oder amphotere Tenside,
 - (b) nicht-enzymatische Proteine und/oder deren Derivate,
 - (c) Phosphate und
 - (d) Sprengmittel,**dadurch gekennzeichnet**, daß sie anionische Tenside enthalten, die ausgesucht sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkylbenzolsulfonaten, Alkylsulfaten, Seifen, Alkansulfonaten, Olefinsulfonaten und Methylestersulfonaten
2. Waschmitteltabletten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie nichtionische Tenside enthalten, die ausgesucht sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Fettalkoholpolyglycoethern, alkoxylierten Fettsäureniedrigalkylestern und Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden.
3. Waschmitteltabletten nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Tenside in Mengen von 1 bis 50 Gew.-% - bezogen auf die Waschmittel - enthalten
4. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Proteine enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Keratin, Elastin, Kollagen, Weizenproteinen, Milchproteinen, Eiweißproteinen, Seidenproteinen, Mandelproteinen und Sojaproteinen
5. Waschmitteltabletten nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Proteine in Form ihrer Hydrolysate bzw. Kondensationsprodukte der Hydrolysate mit Fettsäuren enthalten.
6. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Proteine bzw. deren Derivate in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.
7. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Natriumtripolyphosphat enthalten.
8. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Phosphate in Mengen von 10 bis 60 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.



9. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Sprengmittel enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Polysacchariden, Polyvinylpyrrolidon, Kollidon, Alginsäure und deren Alkalisalzen, amorphen oder auch teilweise kristallinen Schichtsilicaten, Polyurethanen und Polyethylenglycolen.
10. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Sprengmittel in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. März 2001 (22.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/19951 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C11D 17/00,
3/382, 3/384, 3/06, 3/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08687

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. September 2000 (06.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 44 218.5 15. September 1999 (15.09.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE];
Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEUTHER, Manfred
[DE/DE]; Louveciennesstrasse 33, 40764 Langenfeld
(DE). FABRY, Bernd [DE/DE]; Danziger Strasse 31,
41352 Korschenbroich (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.



WO 01/19951 A1

(54) Title: DETERGENT TABLETS

(54) Bezeichnung: WASCHMITTELTABLETTE

(57) Abstract: The invention relates to detergent tablets containing the following: (a) anionic, non ionic and/or amphoteric tensides;
(b) non-enzymatic proteins and/or their derivatives; (c) phosphates; and (d) disintegrants.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen werden Waschmitteltabletten, enthaltend (a) anionische, nichtionische und/oder amphotere
Tenside, (b) nicht-enzymatische Proteine und/oder deren Derivate, (c) Phosphate und (d) Sprengmittel.



Waschmittletabletten

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der geformten Waschmittel und betrifft Tabletten mit Tensiden, Buildern und Sprengmitteln, die als Avivagemittel zusätzlich Proteine oder Proteinderivate enthalten.

Stand der Technik

Im Markt sind Waschmittel erhältlich, die die Wäsche nicht nur reinigen, sondern ihr auch einen besonderen Weichgriff verleihen. Solche Zubereitungen, die häufig als Softdetergents bezeichnet werden, enthalten als Avivagemittel in der Regel kationische Tenside vom Typ der Tetraalkylammoniumverbindungen, meist in Kombination mit Schichtsilicaten. Die genannten quartären Ammoniumverbindungen sind hinsichtlich ihrer biologischen Abbaubarkeit nicht zufriedenstellend, zudem ist bekannt, daß mit ihnen behandelte Wäsche bei sehr empfindlichen Verbrauchern Irritationen auslösen können. In Kombination mit anionischen Tensiden kommt es zudem leicht zu einer unerwünschten Salzbildung. Aus diesem Grunde besteht ein lebhaftes Interesse an Ersatzstoffen, die frei von diesen Nachteilen sind.

Eine Lösung bestünde im Austausch der quartären Ammoniumverbindungen gegen andere kationische Tenside vom Typ der Esterquats. Diese sind zwar hinsichtlich ihrer ökotoxikologischen Verträglichkeit wesentlich besser zu beurteilen und besitzen sogar vielfach überlegene Avivageeigenschaften, sind unter den alkalischen Bedingungen des Waschprozesses nur eingeschränkt hydrolysebeständig und kommen damit nicht als echter Ersatzstoff in Frage.

Demzufolge hat die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin bestanden, neue geformte Waschmittel, vorzugsweise in Form von Tabletten zur Verfügung zu stellen, die hinsichtlich ihrer ökotoxikologischen Verträglichkeit nicht länger zu beanstanden und unter Waschbedingungen leicht löslich sind, eine hinreichende chemische Beständigkeit zeigen sowie insbesondere der Wäsche einen ausgezeichneten Weichgriff verleihen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Waschmitteltabletten, enthaltend

- (a) anionische, nichtionische und/oder amphotere Tenside,
- (b) nicht-enzymatische Proteine und/oder deren Derivate,
- (c) Phosphate und
- (d) Sprengmittel.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Waschmitteltabletten die eingangs genannten Anforderungen in vorzüglicher Weise erfüllen. Die nicht-enzymatischen Proteine und Proteinderivate stellen ideale Ersatzstoffe für kationische Tenside dar, da sie eine vergleichbare Avivage bewirken, dabei jedoch auch unter alkalischen Bedingungen chemisch stabil sind und weder aus ökologischer noch toxikologischer Sicht Anlaß zur Beanstandung bieten. Insbesondere in Kombination mit Phosphaten als Buildern wird ein besonders vorteilhafter Avivageeffekt beobachtet, der durch den Zusatz von Schichtsilicaten und/oder den Einsatz eines Tensidsystems auf Basis von Alkylbenzolsulfonaten und Alkylsulfaten noch weiter verbessert werden kann. Vorzugsweise sind die Waschmittel frei von kationischen Tensiden.

Tenside

Die Waschmittel können als Komponente (a) anionische, nichtionische und/oder amphotere bzw. zwit-terionische Tenside enthalten; vorzugsweise sind jedoch anionische Tenside bzw. Kombinationen von anionischen und nichtionischen Tensiden zugegen. Typische Beispiele für **anionische Tenside** sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkyl-sulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbon-säuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylamino-säuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligogluco-sidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugs-weise werden Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfate, Seifen, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Methylester-sulfonate sowie deren Gemische eingesetzt.

Bevorzugte **Alkylbenzolsulfonate** folgen vorzugsweise der Formel (I),



(I)

in der R für einen verzweigten, vorzugsweise jedoch linearen Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, Ph für einen Phenylrest und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Insbesondere von diesen geeignet sind Dodecylbenzolsulfonate, Tetradecylbenzolsulfonate, Hexadecylbenzolsulfonate sowie deren technische Gemische in Form der Natriumsalze.

Unter **Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten**, die auch häufig als Fettalkoholsulfate bezeichnet werden, sind die Sulfatierungsprodukte primärer und/oder sekundärer Alkohole zu verstehen, die vorzugsweise der Formel (II) folgen,



(II)

in der R^2 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und Y für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele für Alkylsulfate, die im Sinne der Erfindung Anwendung finden können, sind die Sulfatierungsprodukte von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoylelalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen, die durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelenschen Oxythese erhalten werden. Die Sulfatierungsprodukte können vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze und insbesondere ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Alkylsulfate auf Basis von $\text{C}_{16/18}$ -Talg-Fettalkoholen bzw. pflanzliche Fettalkohole vergleichbarer C-Kettenverteilung in Form ihrer Natriumsalze. Im Falle von verzweigten primären Alkoholen handelt es sich um Oxoalkohole, wie sie z.B. durch Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an α -ständige Olefine nach dem Shop-Verfahren zugänglich sind. Solche Alkoholmischungen sind im Handel unter dem Handelsnamen Dobanol® oder Neodol® erhältlich. Geeignete Alkoholmischungen sind Dobanol 91®, 23®, 25®, 45®. Eine weitere Möglichkeit sind Oxoalkohole, wie sie nach dem klassischen Oxoprozeß der Enichema bzw. der Condea durch Anlagerung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an Olefine erhalten werden. Bei diesen Alkoholmischungen handelt es sich um eine Mischung aus stark verzweigten Alkoholen. Solche Alkoholmischungen sind im Handel unter dem Handelsnamen Lial® erhältlich. Geeignete Alkoholmischungen sind Lial 91®, 111®, 123®, 125®, 145®.

Unter **Seifen** sind schließlich Fettsäuresalze der Formel (III) zu verstehen.



in der R^3CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für Alkali- und/oder Erdalkali, Ammonium, Alkylammonium oder Alkanolammonium steht. Typische Beispiele sind die Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Ammonium- und Triethanolammoniumsalze der Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden Kokos- oder Palmkernfettsäure in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze eingesetzt.

Typische Beispiele für **nichtionische Tenside** sind Fettalkoholpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycoether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycoether, Fettaminpolyglycoether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxyde. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden Fettalkoholpolyglycoether, alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester oder Alkyloligoglucoside eingesetzt.

Die bevorzugten **Fettalkoholpolyglycoether** folgen der Formel (IV),



in der R^4 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^5 für Wasserstoff oder Methyl und n für Zahlen von 1 bis 20 steht. Typische Beispiele sind die Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 1 bis 20 und vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Besonders bevorzugt sind Anlagerungsprodukte von 3, 5 oder 7 Mol Ethylenoxid an technische Kokosfettalkohole.

Als **alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester** kommen Tenside der Formel (V) in Betracht.



in der R^6CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^7 für Wasserstoff oder Methyl, R^8 für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und m für Zahlen von 1 bis 20 steht. Typische Beispiele sind die formalen Einschubprodukte von durchschnittlich 1 bis 20 und vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid in die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl- und tert.-Butylester von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Üblicherweise erfolgt die Herstellung der Produkte durch Insertion der Alkylenoxide in die Carbonylesterbindung in Gegenwart spezieller Katalysatoren, wie z.B. calcinierter Hydrotalcit. Besonders bevorzugt sind Umsetzungsprodukte von durchschnittlich 5 bis 10 Mol Ethylenoxid in die Esterbindung von technischen Kokosfettsäuremethylestern.

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside, die ebenfalls bevorzugte nichtionische Tenside darstellen, folgen üblicherweise der Formel (VI),



in der R^9 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften **EP-A1 0 301 298** und **WO 90/03977** verwiesen. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (VI) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad

p von 1.1 bis 3.0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyl-oligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1.7 ist und insbesondere zwischen 1.2 und 1.4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^9 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglycoside der Kettenlänge C_8 - C_{10} ($DP = 1$ bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8 - C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglycoside auf Basis technischer C_9 / 11 -Oxoalkohole ($DP = 1$ bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^9 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglycoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Typische Beispiele für **amphotere bzw. zwitterionische Tenside** sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124 oder J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217 verwiesen. Die Waschmittel können die Tenside in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 25 und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% - bezogen auf die Waschmittel - enthalten.

Nicht-enzymatische Proteine und deren Derivate

Nicht-enzymatische Proteine und deren Derivate (Komponente b), bei denen es sich vorzugsweise um Proteinhydrolysate und/oder Proteinfettsäurekondensate handelt, sind bekannte Substanzen, die beispielsweise in Hautpflegemittel eingesetzt werden [vgl. **Seifen-Fette-Öle-Wachse**, 108, 177 (1982)]. Der Zusatz „nicht-enzymatisch“ wurde gewählt, um die Stoffe von typischen Waschmittelenzymen zu unterscheiden, die im Sinne der Erfindung keine Anwendung finden. Typische Beispiele für nicht-enzymatische **Proteine**, die in den erfindungsgemässen Mitteln eingesetzt werden können, sind Kerasin, Elastin, Kollagen, Weizenproteine, Milchproteine, Eiweißproteine, Seidenproteine, Mandelproteine, Sojaproteine und andere Getreideproteine, sowie Proteine aus Tierhäuten. **Proteinhydrolysate** stellen

Abbauprodukte dieser tierischen oder pflanzlichen Proteine dar, die durch saure, alkalische und/oder enzymatische Hydrolyse gespalten werden und danach ein durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 600 bis 4000, vorzugsweise 2000 bis 3500 aufweisen. Obschon Proteinhydrolysate in Ermangelung eines hydrophoben Restes keine Tenside im klassischen Sinne darstellen, finden sie wegen ihrer dispergierenden Eigenschaften vielfach Verwendung zur Formulierung oberflächenaktiver Mittel. Übersichten zu Herstellung und Verwendung von Proteinhydrolysaten sind beispielsweise von G.Schuster und A.Domsch in **Seifen Öle Fette Wachse**, 108, 177 (1982) bzw. **Cosm.Toil.** 99, 63 (1984), von H.W.Steisslinger in **Parf. Kosm.** 72, 556 (1991) und F.Aurich et al. in **Tens.Surf.Det.** 29, 389 (1992) erschienen. Durch Umsetzung der genannten Proteinhydrolysate mit Fettsäuren, welche in der Regel 6 bis 22 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatome im Acylrest enthalten, werden **Proteinfettsäurekondensate** gewonnen. Die Kondensate werden gewöhnlich in Form ihrer Alkali-, Erdalkali-, Ammonium, Alkylammonium- oder Alkanolammoniumsalze eingesetzt. Typische Beispiele sind die Kondensationsprodukte von Weizen- oder Sojaproteinhydrolysaten mit Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Die erfindungsgemäßen Mittel können die Proteine bzw. Proteinderivate in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 3 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.

Phosphate

Als Builder (Komponente c) enthalten die erfindungsgemäßen Waschmitteltabletten Phosphate. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß insbesondere Tripolyphosphate schon in geringen Mengen bis maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen. Die Phosphate sind in den Endzubereitungen vorzugsweise in Mengen von 10 bis 60, insbesondere 15 bis 25 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.

Sprengmittel

Unter dem Begriff Sprengmittel (Komponente d) sind Stoffe zu verstehen, die den Formkörpern zugegeben werden, um deren Zerfall beim Inkontaktbringen mit Wasser zu beschleunigen. Übersichten hierzu finden sich z.B. in **J.Pharm.Sci.** 61 (1972) oder **Römpp Chemilexikon**, 9. Auflage, Band 6, S. 4440. Die Sprengmittel können im Formkörper makroskopisch betrachtet homogen verteilt vorliegen,

mikroskopisch gesehen bilden sie jedoch herstellungsbedingt Zonen erhöhter Konzentration. Zu den bevorzugten Sprengmitteln gehören Polysaccharide, wie z.B. natürliche Stärke und deren Derivate (Carboxymethylstärke, Stärkeglycolate in Form ihrer Alkalisalze, Agar Agar, Guar Gum, Pektine usw.), Cellulosen und deren Derivate (Carboxymethylcellulose, mikrokristalline Cellulose), Polyvinylpyrrolidon, Kollidon, Alginsäure und deren Alkalisalze, amorphe oder auch teilweise kristalline Schichtsilicate (Bentonite), Polyurethane, Polyethylenglycole sowie gaserzeugende Systeme. Weitere Sprengmittel, die im Sinne der Erfindung zugegen sein können, sind beispielsweise den Druckschriften **WO 98/40462** (Rettenmeyer), **WO 98/55583** und **WO 98/55590** (Unilever) und **WO 98/40463**, **DE 19709991** und **DE 19710254** (Henkel) zu entnehmen. Auf die Lehre dieser Schriften wird ausdrücklich Bezug genommen. Die Formkörper können die Sprengmittel in Mengen von 0,1 bis 25, vorzugsweise 1 bis 20 und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% - bezogen auf die Formkörper enthalten.

Hilfs- und Zusatzstoffe

Weitere bevorzugte Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Waschmittel sind zusätzliche anorganische und organische Buildersubstanzen, wobei als anorganische Buildersubstanzen hauptsächlich Zeolithe, kristalline Schichtsilicate oder amorphe Silicate mit Buildereigenschaften zum Einsatz kommen. Die Menge an Co-Buildern ist dabei auf die bevorzugten Mengen an Phosphaten anzurechnen.

Der als Waschmittelbuilder häufig eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende **Zeolith** ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP^(R) (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P wie auch Y. Von besonderem Interesse ist auch ein kokristallisiertes Natrium/Kalium-Aluminiumsilikat aus Zeolith A und Zeolith X, welches als VEGOBOND AX[®] (Handelsprodukt der Firma Condea Augusta S.p.A.) im Handel erhältlich ist. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für Phosphate und Zeolithe sind **kristalline, schichtförmige Natriumsilikate** der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff be-

deutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP 0164514 A1** beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO 91/08171** beschrieben ist. Weitere geeignete Schichtsilicate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen **DE 2334899 A1**, **EP 0026529 A1** und **DE 3526405 A1** bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Geeignete Schichtsilicate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z.B. solche der allgemeinen Formeln

$(OH)_4Si_{8-y}Al_y(Mg_xAl_{4-x})O_{20}$	Montmorillonit
$(OH)_4Si_{8-y}Al_y(Mg_{6-z}Li_z)O_{20}$	Hectorit
$(OH)_4Si_{8-y}Al_y(Mg_{6-z}Al_z)O_{20}$	Saponit

mit $x = 0$ bis 4, $y = 0$ bis 2, $z = 0$ bis 6. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilicate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilicate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkaliumionen, insbesondere Na^+ und Ca^{2+} enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilicate sind beispielsweise aus **US 3,966,629**, **US 4,062,647**, **EP 0026529 A1** und **EP 0028432 A1** bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilicate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind.

Zu den bevorzugten Buildersubstanzen gehören auch **amorphe Natriumsilikate** mit einem Modul $Na_2O : SiO_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Builder-eigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline

Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung **DE 4400024 A1** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren **Polycarbonsäuren**, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind **Dextrine**, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500 000. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2 000 bis 30 000. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung **GB 9419091 A1** beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen **EP 0232202 A1**, **EP 0427349 A1**, **EP 0472042 A1** und **EP 0542496 A1** sowie den internationalen Patentanmeldungen **WO 92/18542**, **WO 93/08251**, **WO 93/16110**, **WO 94/28030**, **WO 95/07303**, **WO 95/12619** und **WO 95/20608** bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung **DE 19600018 A1**. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Weitere geeignete Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von **Disuccinaten**, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften **US 4,524,009**, **US 4,639,325**, in der europäischen Patentanmeldung **EP 0150930 A1** und der japanischen Patentanmeldung **JP 93/339896** beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silikathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische **Cobuilder** sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung **WO 95/20029** beschrieben.

Geeignete **polymere Polycarboxylate** sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150 000 (auf Säure bezogen und jeweils gemessen gegen Polystyrolsulfonsäure). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5 000 bis 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 120 000 und insbesondere 50 000 bis 100 000 (jeweils gemessen gegen Polystyrolsulfonsäure). Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 Gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind. Granulare Polymere werden zumeist nachträglich zu einem oder mehreren Basisgranulaten zugemischt. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der **DE 4300772 A1** als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der **DE 4221381 C2** als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen **DE 4303320 A1** und **DE 4417734 A1** beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen. Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind **Polyacetale**, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung **EP 0280223 A1** beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fett-Auswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate, normale Wassergläser, welche keine herausragenden Buildereigenschaften aufweisen, oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und/oder amorphes Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 1 bis 1 : 4,5, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 3,5, eingesetzt. Der Gehalt an Natriumcarbonat in den endzubereitungen beträgt dabei vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 2 und 35 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat (ohne besondere Buildereigenschaften) beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 1 und 8 Gew.-%.

Außer den genannten Inhaltsstoffen können die Mittel weitere bekannte Zusatzstoffe, beispielsweise Salze von Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Entschäumer, geringe Mengen an neutralen Füllsalzen sowie Farb- und Duftstoffe und dergleichen enthalten.

Unter den als **Bleichmittel** dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% und insbesondere bis 30 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

Als **Bleichaktivatoren** können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylen-diamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyl-oxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen **DE 19616693 A1** und **DE 19616767 A1** bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung **EP 0525239 A1** beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen **WO 94/27970**, **WO 94/28102**, **WO 94/28103**, **WO 95/00626**, **WO 95/14759** und **WO 95/17498** bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19616769 A1** bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung **DE 196 16 770** sowie der internationalen Patentanmeldung **WO 95/14075** beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 4443177 A1** bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften **EP 0446982 B1** und **EP 0453 003 B1** bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19529905 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19620267 A1** bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19536082 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 196 05 688** beschriebenen Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19620411 A1** bekannten Kobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 4416438 A1** beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Kobalt-

Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung **EP 0272030 A1** beschriebenen Kobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung **EP 0693550 A1** bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift **EP 0392592 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift **EP 0443651 B1** oder den europäischen Patentanmeldungen **EP 0458397 A1**, **EP 0458398 A1**, **EP 0549271 A1**, **EP 0549272 A1**, **EP 0544490 A1** und **EP 0544519 A1** beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19613103 A1** und der internationalen Patentanmeldung **WO 95/27775** bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt.

Als **Enzyme** kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen, wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen, und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pululanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen können die Mittel weitere **Enzymstabilisatoren** enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Außer Calciumsalzen dienen auch Magnesiumsalze als Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$). **Vergrauungsinhibitoren** haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Die Mittel können als **optische Aufheller** Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfo-styryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-styryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfo-styryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Einheitlich weiße Granulate werden erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthalten. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux® (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

Als schmutzabweisende Polymere („**soil repellants**“) kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen enthalten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglycoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d.h., der Ethoxyierungsgrad der Polyethylenglycolgruppenhaltigen Polymere kann ca. 15 bis 100 betragen. Die Polymeren zeichnen sich durch ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis 200.000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen. Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymeren, die verknüpfende Polyethylenglycoleinheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht des Polymeren von etwa 10.000 bis etwa 50.000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease® T (ICI) oder Repelotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc).

Als **Entschäumer** können wachsartige Verbindungen eingesetzt werden. Als „wachsartig“ werden solche Verbindungen verstanden, die einen Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck über 25 °C (Raumtemperatur), vorzugsweise über 50 °C und insbesondere über 70 °C aufweisen. Die wachsartigen Entschäumersubstanzen sind in Wasser praktisch nicht löslich, d.h. bei 20 °C weisen sie in 100 g Wasser eine Löslichkeit unter 0,1 Gew.-% auf. Prinzipiell können alle aus dem Stand der Technik bekannten wachsartigen Entschäumersubstanzen enthalten sein. Geeignete wachsartige Verbindungen sind beispielsweise Bisamide, Fettalkohole, Fettsäuren, Carbonsäureester von ein- und mehrwertigen Alkoholen sowie Paraffinwachse oder Mischungen derselben. Alternativ können natürlich auch die für diesen Zweck bekannten Silikonverbindungen eingesetzt werden.

Geeignete **Paraffinwachse** stellen im allgemeinen ein komplexes Stoffgemisch ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise seinen Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in **"The Analyst" 87 (1962), 420**, beschrieben, und/oder seinen Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Paraffin durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Dabei sind bei Raumtemperatur vollständig flüssige Paraffine, das heißt solche mit einem Erstarrungspunkt unter 25 °C, erfindungsgemäß nicht brauchbar. Eingesetzt werden können beispielsweise die aus **EP 0309931 A1** bekannten Paraffinwachsgemische aus beispielsweise 26 Gew.-% bis 49 Gew.-% mikrokristallinem Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 62 °C bis 90 °C, 20 Gew.-% bis 49 Gew.-% Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 42 °C bis 56 °C und 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Weichparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 35 °C bis 40 °C. Vorzugsweise werden Paraffine bzw. Paraffingemische verwendet, die im Bereich von 30 °C bis 90 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können.

Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt dieser Flüssiganteil so niedrig wie möglich und fehlt vorzugsweise ganz. So weisen besonders bevorzugte Paraffinwachsgemische bei 30 °C einen Flüssiganteil von unter 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bei 40 °C einen Flüssiganteil von unter 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bei 60 °C einen Flüssiganteil von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere von 40 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bei 80 °C einen Flüssiganteil von 80 Gew.-% bis 100 Gew.-%, und bei 90 °C einen Flüssiganteil von 100 Gew.-% auf. Die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwachses erreicht wird, liegt bei besonders bevorzugten Paraffinwachsgemischen noch unter 85 °C, insbesondere bei 75 °C bis 82 °C. Bei den Paraffinwachsen kann es sich um Petrolatum, mikrokristalline Wachse bzw. hydrierte oder partiell hydrierte Paraffinwachse handeln.

Geeignete **Bisamide** als Entschäumer sind solche, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkylendiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethylethylendiamin, Pentamethylethylendiamin, Hexamethylethylendiamin, p-Phenylethylendiamin und Tolylethylendiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylethylendiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bismyristylethylendiamin, Bispalmitylethylendiamin, Bistearoyl-ethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylethylendiamins.

Geeignete **Carbonsäureester** als Entschäumer leiten sich von Carbonsäuren mit 12 bis 28 Kohlenstoffatomen ab. Insbesondere handelt es sich um Ester von Behensäure, Stearinsäure, Hydroxystearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und/oder Laurinsäure. Der Alkoholteil des Carbonsäureesters enthält einen ein- oder mehrwertigen Alkohol mit 1 bis 28 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette. Beispiele von geeigneten Alkoholen sind Behenylalkohol, Arachidylalkohol, Kokosalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Oleylalkohol und Laurylalkohol sowie Ethylenglykol, Glycerin, Polyvinylalkohol, Saccharose, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbitan und/oder Sorbit. Bevorzugte Ester sind solche von Ethylenglykol, Glycerin und Sorbitan, wobei der Säureteil des Esters insbesondere aus Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure oder Myristinsäure ausgewählt wird. In Frage kommende Ester mehrwertiger Alkohole sind beispielsweise Xylitmonopalmitat, Pentaerythritmonostearat, Glycerinmonostearat, Ethylenglykolmonostearat und Sorbitanmonostearat, Sorbitanpalmitat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitandilaurat, Sorbitandistearat, Sorbitandibehenat, Sorbitandioleat sowie gemischte Talgalkylsorbitanmono- und -diester. Brauchbare Glycerinester sind die Mono-, Di- oder Triester von Glycerin und genannten Carbonsäuren, wobei die Mono- oder Diester bevorzugt sind. Glycerinmonostearat, Glycerinmonooleat, Glycerinmonopalmitat, Glycerinmonobehenat und Glycerindistearat sind Beispiele hierfür. Beispiele für geeignete natürliche Ester als Entschäumer sind Bienenwachs, das hauptsächlich

aus den Estern $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COO}(\text{CH}_2)_{25}\text{CH}_3$ und $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COO}(\text{CH}_2)_{25}\text{CH}_3$ besteht und Carnaubawachs, das ein Gemisch von Carnaubasäurealkylestern, oft in Kombination mit geringen Anteilen freier Carnaubasäure, weiteren langkettigen Säuren, hochmolekularen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, ist.

Geeignete **Carbonsäuren** als weitere Entschäumerverbindung sind insbesondere Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten bzw. gegebenenfalls gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Bevorzugt sind gesättigte Fettsäuren mit 12 bis 22, insbesondere 18 bis 22 C-Atomen.

Geeignete **Fettalkohole** als weitere Entschäumerverbindung sind die hydrierten Produkte der beschriebenen Fettsäuren.

Weiterhin können zusätzlich **Dialkylether** als Entschäumer enthalten sein. Die Ether können asymmetrisch oder aber symmetrisch aufgebaut sein, d.h. zwei gleiche oder verschiedene Alkylketten, vorzugsweise mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten. Typische Beispiele sind Di-n-octylether, Di-i-octylether und Di-n-stearylether, insbesondere geeignet sind Dialkylether, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen.

Weitere geeignete Entschäumerverbindungen sind **Fettketone**, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Zu ihrer Herstellung geht man beispielsweise von Carbonsäuremagnesiumsalzen aus, die bei Temperaturen oberhalb von 300 °C unter Abspaltung von Kohlendioxid und Wasser pyrolysiert werden, beispielsweise gemäß der deutschen Offenlegungsschrift **DE 2553900 OS**. Geeignete Fettketone sind solche, die durch Pyrolyse der Magnesiumsalze von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure hergestellt werden.

Weitere geeignete Entschäumer sind **Fettsäurepolyethylenglykolester**, die vorzugsweise durch basisch homogen katalysierte Anlagerung von Ethylenoxid an Fettsäuren erhalten werden. Insbesondere erfolgt die Anlagerung von Ethylenoxid an die Fettsäuren in Gegenwart von Alkanolaminen als Katalysatoren. Der Einsatz von Alkanolaminen, speziell Triethanolamin, führt zu einer äußerst selektiven Ethoxylierung der Fettsäuren, insbesondere dann, wenn es darum geht, niedrig ethoxylierte Verbindungen herzustellen. Innerhalb der Gruppe der Fettsäurepolyethylenglykolester werden solche bevorzugt, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen.

Innerhalb der Gruppe der wachsartigen Entschäumer werden besonders bevorzugt die beschriebenen Paraffinwachse alleine als wachsartige Entschäumer eingesetzt oder in Mischung mit einem der anderen wachsartigen Entschäumer, wobei der Anteil der Paraffinwachse in der Mischung vorzugsweise über 50 Gew.-% - bezogen auf wachsartige Entschäumermischung - ausmacht. Die Paraffinwachse können bei Bedarf auf Träger aufgebracht sein. Als Trägermaterial sind alle bekannten anorganischen und/oder organischen Trägermaterialien geeignet. Beispiele für typische anorganische Trägermaterialien sind Alkalicarbonate, Alumosilikate, wasserlösliche Schichtsilikate, Alkalisilikate, Alkalisulfate, beispielsweise Natriumsulfat, und Alkaliphosphate. Bei den Alkalisilikaten handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung mit einem Molverhältnis Alkalioxid zu SiO_2 von 1 : 1,5 bis 1 : 3,5. Die Verwendung derartiger Silikate resultiert in besonders guten Korneigenschaften, insbesondere hoher Abriebsstabilität und dennoch hoher Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser. Zu den als Trägermaterial bezeichneten Alumosilikaten gehören insbesondere die Zeolithe, beispielsweise Zeolith NaA und NaX. Zu den als wasserlöslichen Schichtsilikaten bezeichneten Verbindungen gehören beispielsweise amorphes oder kristallines Wasserglas. Weiterhin können Silikate Verwendung finden, welche unter der Bezeichnung Aerosil® oder Sipernat® im Handel sind. Als organische Trägermaterialien kommen zum Beispiel filmbildende Polymere, beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Poly(meth)acrylate, Polycarboxylate, Cellulosederivate und Stärke in Frage. Brauchbare Celluloseether sind insbesondere Alkalicarboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und sogenannte Cellulosemischether, wie zum Beispiel Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, sowie deren Mischungen. Besonders geeignete Mischungen sind aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose zusammengesetzt, wobei die Carboxymethylcellulose üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,5 bis 0,8 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit und die Methylcellulose einen Substitutionsgrad von 1,2 bis 2 Methylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit aufweist. Die Gemische enthalten vorzugsweise Alkalicarboxymethylcellulose und nichtionischen Celluloseether in Gewichtsverhältnissen von 80 : 20 bis 40 : 60, insbesondere von 75 : 25 bis 50 : 50. Als Träger ist auch native Stärke geeignet, die aus Amylose und Amylopectin aufgebaut ist. Als native Stärke wird Stärke bezeichnet, wie sie als Extrakt aus natürlichen Quellen zugänglich ist, beispielsweise aus Reis, Kartoffeln, Mais und Weizen. Native Stärke ist ein handelsübliches Produkt und damit leicht zugänglich. Als Trägermaterialien können einzeln oder mehrere der vorstehend genannten Verbindungen eingesetzt werden, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Alkalicarbonate, Alkalisulfate, Alkaliphosphate, Zeolithe, wasserlösliche Schichtsilikate, Alkalisilikate, Polycarboxylate, Celluloseether, Polyacrylat/Polymethacrylat und Stärke. Besonders geeignet sind Mischungen von Alkalicarbonaten, insbesondere Natriumcarbonat, Alkalisilikaten, insbesondere Natriumsilikat, Alkalisulfaten, insbesondere Natriumsulfat und Zeolithen.

Geeignete **Silikone** sind übliche Organopolysiloxane, die einen Gehalt an feinteiliger Kieselsäure, die wiederum auch silaniert sein kann, aufweisen können. Derartige Organopolysiloxane sind beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP 0496510 A1** beschrieben. Besonders bevorzugt sind Polydiorganosiloxane, die aus dem Stand der Technik bekannt sind. Es können aber auch über Siloxan vernetzte Verbindungen eingesetzt werden, wie sie dem Fachmann unter der Bezeichnung Silikonharze bekannt sind. In der Regel enthalten die Polydiorganosiloxane feinteilige Kieselsäure, die auch silaniert sein kann. Insbesondere geeignet sind kieselsäurehaltige Dimethylpolysiloxane. Vorteilhafterweise haben die Polydiorganosiloxane eine Viskosität nach Brookfield bei 25 °C im Bereich von 5 000 mPas bis 30 000 mPas, insbesondere von 15 000 bis 25 000 mPas. Die Silikone sind vorzugsweise auf Trägermaterialien aufgebracht. Geeignete Trägermaterialien sind bereits im Zusammenhang mit den Paraffinen beschrieben worden. Die Trägermaterialien sind in der Regel in Mengen von 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 45 bis 75 Gew.-% - bezogen auf Entschäumer - enthalten.

Als **Parfümöle bzw. Duftstoffe** können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkane mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechtstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, welche die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Falls gewünscht können die Endzubereitungen noch **anorganische Salze** als Füll- bzw. Stellmittel enthalten, wie beispielsweise Natriumsulfat, welches vorzugsweise in Mengen von 0 bis 10, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf Mittel - enthalten ist.

Herstellung der Waschmitteltabletten

Die Herstellung der Formkörper erfolgt in der Regel durch Tablettierung bzw. Preßagglomeration. Die erhaltenen teilchenförmigen Preßagglomerate können entweder direkt als Waschmittel eingesetzt oder zuvor nach üblichen Methoden nachbehandelt und/oder aufbereitet werden. Zu den üblichen Nachbehandlungen zählen beispielsweise Abpuderungen mit feinteiligen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, wodurch das Schüttgewicht im allgemeinen weiter erhöht wird. Eine bevorzugte Nachbehandlung stellt jedoch auch die Verfahrensweise gemäß den deutschen Patentanmeldungen **DE 19524287 A1** und **DE 19547457 A1** dar, wobei staubförmige oder zumindest feinteilige Inhaltsstoffe (die sogenannten Feinanteile) an die erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Verfahrensendprodukte, welche als Kern dienen, angeklebt werden und somit Mittel entstehen, welche diese sogenannten Feinanteile als Außenhülle aufweisen. Vorteilhafterweise geschieht dies wiederum durch eine Schmelzagglomeration. Zur Schmelzagglomeration der Feinanteile an wird ausdrücklich auf die Offenbarung in den deutschen Patentanmeldungen **DE 19524287 A1** und **DE 19547457 A1** verwiesen. In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegen die festen Waschmittel in Tablettenform vor, wobei diese Tabletten insbesondere aus lager- und transporttechnischen Gründen vorzugsweise abgerundete Ecken und Kanten aufweisen. Die Grundfläche dieser Tabletten kann beispielsweise kreisförmig oder rechteckig sein. Mehrschichtentabletten, insbesondere Tabletten mit 2 oder 3 Schichten, welche auch farblich verschieden sein können, sind vor allem bevorzugt. Blau-weiße oder grün-weiße oder blau-grün-weiße Tabletten sind dabei besonders bevorzugt. Die Tabletten können dabei auch gepreßte und ungepreßte Anteile enthalten. Formkörper mit besonders vorteilhafter Auflösengeschwindigkeit werden erhalten, wenn die granularen Bestandteile vor dem Verpressen einen Anteil an Teilchen, die einen Durchmesser außerhalb des Bereiches von 0,02 bis 6 mm besitzen, von weniger als 20, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% aufweisen. Bevorzugt ist eine Teilchengrößenverteilung im Bereich von 0,05 bis 2,0 und besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 mm.

Beispiele

Beispiele 1 bis 5, Vergleichsbeispiele V1 und V2. In einer Waschmaschine (Miele W 918) wurden 3,5 kg Standard-Wäsche und ein Frottiertuch (welches zur Vorbehandlung zweimal mit einem Universalwaschmittel gewaschen wurde) in einem Vollwaschgang bei 90°C gewaschen. Jeweils zwei Waschmitteltablette (40 g) der Zusammensetzung nach Tabelle 1 wurde unmittelbar vor dem Versuch in die Einspülkammer gegeben. Nach dem Waschgang wurde das Frottiertuch 24 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend einem Panel-Test von 20 Personen unterzogen. Jede Person vergab eine Note zwischen 1 und 4 (1 = hart; 4 = sehr weich). Aus dem Durchschnitt ergab sich die Bewertung für die Produkte, die ebenfalls Tabelle 1 zu entnehmen ist.

Tabelle 1
Waschmittelzusammensetzung und Weichgriff

Zusammensetzung / Performance	V1	1	2	V2	3	4	5
Dodecylbenzolsulfonat-Natriumsalz	4,0	4,0	4,0	-	-	-	5,0
C _{12/18} -Kokosalkoholsulfat-Natriumsalz	10,0	10,0	16,0	-	-	-	5,0
C _{12/18} -Kokosfettsäure-Natriumsalz	2,0	2,0	-	-	-	-	-
C _{12/18} -Kokosfettalkohol+7EO	4,0	4,0	-	-	-	-	-
C _{12/14} -Kokosalkylglucosid	-	-	-	15,0	15,0	5,0	5,0
C _{12/18} -Kokosamphoacetat-Natriumsalz	-	-	-	-	-	10,0	-
Natriumtripolyphosphat	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Kollagenkokosfettsäurekondensat-Natriumsalz ¹⁾	-	5,0	5,0	-	5,0	5,0	5,0
Schichtsilicat ²⁾	-	-	-	-	-	-	5,0
Soda	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Natriumsilicat	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Paraffin/Silikon-Entschäumer ³⁾	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Mikrokristalline Cellulose	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Natriumsulfat	ad 100						
Griffnote	1,0	1,5	2,0	1,5	2,5	2,0	3,0

1) Lamepon® SCE-B 2) Bentone® EW 3) Dehydran® 760

Patentansprüche

1. Waschmitteltabletten, enthaltend
 - (a) anionische, nichtionische und/oder amphotere Tenside,
 - (b) nicht-enzymatische Proteine und/oder deren Derivate,
 - (c) Phosphate und
 - (d) Sprengmittel.
2. Waschmitteltabletten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie anionische Tenside enthalten, die ausgesucht sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkylbenzolsulfonaten, Alkylsulfaten, Seifen, Alkansulfonaten, Olefinsulfonaten, Methylestersulfonaten, Fettalkoholpolyglycolthern, alkoxylierten Fettsäureniedrigalkylestern und Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden.
3. Waschmitteltabletten nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Tenside in Mengen von 1 bis 50 Gew.-% - bezogen auf die Waschmittel - enthalten
4. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Proteine enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Keratin, Elastin, Kollagen, Weizenproteinen, Milchproteinen, Eiweißproteinen, Seidenproteinen, Mandelproteinen und Sojaproteinen
5. Waschmitteltabletten nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Proteine in Form ihrer Hydrolysate bzw. Kondensationsprodukte der Hydrolysate mit Fettsäuren enthalten.
6. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Proteine bzw. deren Derivate in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.
7. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Natriumtripolyphosphat enthalten.
8. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Phosphate in Mengen von 10 bis 60 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.

9. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Sprengmittel enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Polysacchariden, Polyvinylpyrrolidon, Kollidon, Alginsäure und deren Alkalisalzen, amorphen oder auch teilweise kristallinen Schichtsilicaten, Polyurethanen und Polyethylenglycolen.
10. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Sprengmittel in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/EP 00/08687

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/00 C11D3/382 C11D3/384 C11D3/06 C11D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	DE 19 26 027 A (STAUFFER CHEMICAL CO) 4 December 1969 (1969-12-04) page 7, line 3 - line 5; claim 1 page 8, paragraph 3 claims 1-9; examples B,D; table I ---	1-4,7,9, 10
X	GB 2 242 130 A (INFOWISE LTD) 25 September 1991 (1991-09-25) claims 1,15; examples C,E ---	1-4,6,7
X	GB 2 327 949 A (PROCTER & GAMBLE) 10 February 1999 (1999-02-10) example 2J ---	1-10
X	GB 1 536 136 A (UNILEVER LTD) 20 December 1978 (1978-12-20) page 3, column 2, line 97 - line 101 examples I,IV --- -/--	1-4,6-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

8 document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 December 2000

Date of mailing of the international search report

29/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040. Tx 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/08687

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of Document, with indication where appropriate of the relevant passages	Relevant to Claim No.
A	FR 2 147 443 A (DYNACHIM SARL) 9 March 1973 (1973-03-09) page 3: claims 1.3.5: examples 7.10.11: tables I-III ---	1-3.5.9. 10
A	US 3 366 570 A (SLOB ARIE WILLEM) 30 January 1968 (1968-01-30) claims 1.3: examples ---	1-3.7-10
A	GB 1 529 841 A (PROCTER & GAMBLE LTD) 25 October 1978 (1978-10-25) claims 1.6; examples VII-VIII ---	1-4.6-10
A	DE 12 90 282 B (UNILEVER) 15 May 1961 (1961-05-15) column 2, line 29 - line 31 claims 1,4; examples -----	1-4.6-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08687

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1926027	A	04-12-1969	FR 2009947 A	13-02-1970
			GB 1259551 A	05-01-1972
			SE 366061 B	08-04-1974
			US 3594324 A	20-07-1971
GB 2242130	A	25-09-1991	NONE	
GB 2327949	A	10-02-1999	CN 1272875 T	08-11-2000
			DE 29823752 U	05-01-2000
			EP 0960187 A	01-12-1999
			ES 2142782 T	01-05-2000
			WO 9906522 A	11-02-1999
GB 1536136	A	20-12-1978	AT 374208 B	26-03-1984
			AT 146776 A	15-11-1980
			AU 498778 B	22-03-1979
			BE 839149 A	03-09-1976
			CA 1052220 A	10-04-1979
			CH 616704 A	15-04-1980
			DE 2607656 A	16-09-1976
			DK 89676 A	04-09-1976
			FI 760508 A	04-09-1976
			FR 2303074 A	01-10-1976
			IE 42491 B	13-08-1980
			IT 1070078 B	25-03-1985
			JP 51111811 A	02-10-1976
			JP 55009035 B	07-03-1980
			LU 74473 A	10-01-1977
			NL 7602082 A,B,	07-09-1976
			NO 760680 A,B,	06-09-1976
			SE 436498 B	17-12-1984
			SE 7602858 A	06-09-1976
			ZA 7601191 A	28-09-1977
FR 2147443	A	09-03-1973	NONE	
US 3366570	A	30-01-1968	BE 617684 A	
			DE 1290282 B	
			FR 1332597 A	16-12-1963
			GB 972239 A	
			NL 278464 A	
GB 1529841	A	25-10-1978	BE 837512 A	13-07-1976
			BE 839670 A	17-09-1976
			CA 1059002 A	24-07-1979
			DE 2600514 A	15-07-1976
			DE 2610701 A	07-10-1976
			FR 2297033 A	06-08-1976
			FR 2304669 A	15-10-1976
			IT 1062431 B	10-10-1984
			JP 51125406 A	01-11-1976
			NL 7600289 A	15-07-1976
			NL 7602760 A	21-09-1976
			PH 13399 A	28-03-1980
			US 4076800 A	28-02-1978
			US 4087518 A	02-05-1978
DE 1290282	B		BE 617684 A	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intern: 131 Application No

PCT/EP 00/08687

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members:	Publication date
DE 1290282	B	FR 1332597 A	16-12-1963
		GB 972239 A	
		NL 278464 A	
		US 3366570 A	30-01-1968
<hr/>			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	C11D17/00	C11D3/384 C11D3/06 C11D3/00
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE		
Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7 C11D		
Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 19 26 027 A (STAUFFER CHEMICAL CO) 4. Dezember 1969 (1969-12-04) Seite 7, Zeile 3 - Zeile 5; Anspruch 1 Seite 8, Absatz 3 Ansprüche 1-9; Beispiele B,D; Tabelle I ---	1-4,7,9, 10
X	GB 2 242 130 A (INFOWISE LTD) 25. September 1991 (1991-09-25) Ansprüche 1,15; Beispiele C,E ---	1-4,6,7
X	GB 2 327 949 A (PROCTER & GAMBLE) 10. Februar 1999 (1999-02-10) Beispiel 2J ---	1-10
X	GB 1 536 136 A (UNILEVER LTD) 20. Dezember 1978 (1978-12-20) Seite 3, Spalte 2, Zeile 97 - Zeile 101 Beispiele I,IV ---	1-4,6-10
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	
<input checked="" type="checkbox"/>	Siehe Anhang Patentfamilie:	
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik deliniert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden ** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist *g* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. Dezember 2000		29/12/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Loiselet-Taisne, S

C. Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	bezeichnet die Unterlage(n) sowie den Ort und die Art der Unterlage(n)	bezieht sich auf
A	FR 2 147 443 A (DYNACHIM SARL) 9. März 1973 (1973-03-09) Seite 3: Ansprüche 1.3.5; Beispiele 7.10.11: Tabellen I-III ---	1-3,5,9,10
A	US 3 366 570 A (SLOB ARIE WILLEM) 30. Januar 1968 (1968-01-30) Ansprüche 1.3: Beispiele ---	1-3,7-10
A	GB 1 529 841 A (PROCTER & GAMBLE LTD) 25. Oktober 1978 (1978-10-25) Ansprüche 1.6; Beispiele VII-VIII ---	1-4,6-10
A	DE 12 90 282 B (UNILEVER) 15. Mai 1961 (1961-05-15) Spalte 2. Zeile 29 - Zeile 31 Ansprüche 1.4: Beispiele -----	1-4,6-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. des Aktenzeichens

PCT/EP 00/08687

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglieder der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1926027 A	04-12-1969	FR 2009947 A GB 1259551 A SE 366061 B US 3594324 A	13-02-1970 05-01-1972 08-04-1974 20-07-1971
GB 2242130 A	25-09-1991	KEINE	
GB 2327949 A	10-02-1999	CN 1272875 T DE 29823752 U EP 0960187 A ES 2142782 T WO 9906522 A	08-11-2000 05-01-2000 01-12-1999 01-05-2000 11-02-1999
GB 1536136 A	20-12-1978	AT 374208 B AT 146776 A AU 498778 B BE 839149 A CA 1052220 A CH 616704 A DE 2607656 A DK 89676 A FI 760508 A FR 2303074 A IE 42491 B IT 1070078 B JP 51111811 A JP 55009035 B LU 74473 A NL 7602082 A,B, NO 760680 A,B, SE 436498 B SE 7602858 A ZA 7601191 A	26-03-1984 15-11-1980 22-03-1979 03-09-1976 10-04-1979 15-04-1980 16-09-1976 04-09-1976 04-09-1976 01-10-1976 13-08-1980 25-03-1985 02-10-1976 07-03-1980 10-01-1977 07-09-1976 06-09-1976 17-12-1984 06-09-1976 28-09-1977
FR 2147443 A	09-03-1973	KEINE	
US 3366570 A	30-01-1968	BE 617684 A DE 1290282 B FR 1332597 A GB 972239 A NL 278464 A	16-12-1963
GB 1529841 A	25-10-1978	BE 837512 A BE 839670 A CA 1059002 A DE 2600514 A DE 2610701 A FR 2297033 A FR 2304669 A IT 1062431 B JP 51125406 A NL 7600289 A NL 7602760 A PH 13399 A US 4076800 A US 4087518 A	13-07-1976 17-09-1976 24-07-1979 15-07-1976 07-10-1976 06-08-1976 15-10-1976 10-10-1984 01-11-1976 15-07-1976 21-09-1976 28-03-1980 28-02-1978 02-05-1978
DE 1290282 B		BE 617684 A	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 00/08687

im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitgliedern der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1290282	B	FR 1332597 A	16-12-1963
		GB 972239 A	
		NL 278464 A	
		US 3366570 A	30-01-1968
<hr/>			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08687

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 147 443 A (DYNACHIM SARL) 9 March 1973 (1973-03-09) page 3; claims 1,3,5; examples 7,10,11; tables I-III	1-3,5,9, 10
A	US 3 366 570 A (SLOB ARIE WILLEM) 30 January 1968 (1968-01-30) claims 1,3; examples	1-3,7-10
A	GB 1 529 841 A (PROCTER & GAMBLE LTD) 25 October 1978 (1978-10-25) claims 1,6; examples VII-VIII	1-4,6-10
A	DE 12 90 282 B (UNILEVER) 15 May 1961 (1961-05-15) column 2, line 29 - line 31 claims 1,4; examples	1-4,6-10

